

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : JP 52-010823

(43) Date of publication of application : 27.01.1977

(51) Int.Cl.

C25C 1/12

C25C 7/02

(21) Application number : 50-087053

(71) Applicant : KOBE STEEL LTD
DOWA MINING CO LTD

(22) Date of filing : 15.07.1975

(72) Inventor : KO SHIRO
YAMAZAKI TAMIYA
SATO HIROSHI
TOMARI HARUO
SUZUKI YOSHITERU

(54) CATHODE PLATE MADE OF TITANIUM FOR ELECTROLYSIS OF COPPER

(57) Abstract:

PURPOSE: Cathode plate made of titanium for electrolysis of copper having excellent electro-deposition property and peeling property of copper.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Rest Available Copy



特許願
昭和50年7月15日

特許庁長官様

1. 発明の名称

トウタンガルマニウム電解用チタン製陰極板

2. 発明者

住所 東京都杉並区杉原4丁目14番6号
氏名 高田 邦 (ほか4名)

3. 特許出願人

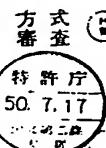
住所 神戸市垂水区臨浜町1丁目3番18号
名称 (119) 株式会社神戸製鋼所
代表者 桥本 博章 (ほか1名)

4. 代理人

住所 大阪市東区高麗橋詰町64番地 長谷川ビル内
電話 大阪(06) 943-5503
氏名 (7540) 井理士 桥木 久一

5.添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 価格表	1通
(3) 願書副本	1通
(4) 委任状	2通



明細書

1. 発明の名称

鋼電解用チタン製陰極板

2. 特許請求の範囲

表面をショットブロスト処理或いはサンドブロスト処理によつて中心線平均アラサ値 R_a が 8 ~ 30 μ に相当する表面アラサとしたことを特徴とする鋼電解用チタン製陰極板。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鋼の電着性並びに電着鋼の剥離性が共に優れた鋼電解用チタン製陰極板に関するものである。

鋼の電解製鋼法としては所謂マルチブルブルセスが汎用されている。該方法は母板と称する陰極板上に薄く(0.5 μ 厚程度)鋼を電着させ、この電着鋼を剥離し、これを再び陰極板(種板と称する)とし、陰極板上に鋼を厚く電着せしめていく方法である。ところがこの方法では種板の製造過程に相当の設備と労力が要求されるから、現今の社会情勢からしても余り好ましいものではな

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 52-10823

⑬ 公開日 昭52.(1977) 1.27

⑭ 特願昭 50-87053

⑮ 出願日 昭50.(1975) 7.15

審査請求 未請求 (全3頁)

序内整理番号

6554 42

6616 42

⑯ 日本分類

10 L123

10 A231.03

⑰ Int.CI²

C25C 1/12

C25C 7/02

い。該方法の特に重大な欠点は、母板から種板を剥離する場合の困難性、剥離面が美麗に仕上らないことによる後工程への悪影響であつたので、従来の鋼母板をチタン母板やステンレス鋼母板に替えて剥離性を改良するという研究も行なわれているが、価格や耐久性の面で難点があり未だ実用化されるには至っていない。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであつて、その目的は鋼の電着性並びに電着鋼の剥離性が共に優れた鋼電解用チタン製陰極板に関するものである。

しかして本発明に係るチタン製陰極板とは、表面をショットブロスト処理或いはサンドブロスト処理によつて中心線平均アラサ値 R_a が 8 ~ 30 μ に相当する表面アラサとしたことを特徴とするものである。

本発明の鋼電解用チタン製陰極板(以下本発明の陰極板という)は、従来のマルチブルブルセスにおける母板として利用するのではなく、むしろその表面へ一気に厚い電着鋼層を形成せしめていく

Best Available Copy

方法の複板として利用した場合に特に顕著な効果がみられた。この場合における鋼の電着性並びに電着鋼の剥離性は極めて優れたものであり、電着性と剥離性という相反する性能を共に好都合に満足せしめ得たということは驚くべきことであつた。

本発明陰極板を完成するに当つて、チタン製陰極板の表面状態を種々に変化させ、鋼の電着性と電着鋼の剥離性に及ぼす影響を検討したところ、母板として利用する場合の最適アラサ値と複板として利用する場合の最適アラサ値はかなり相違するもので、前者では $R_a < 1.5 \mu$ であるのに対し、後者では $R_a = 8 \sim 30 \mu$ を示し、後者の方が大きなアラサ値が要求されることを知つた。ところが更に研究を重ねていたところ、たとえ R_a 値が前記最適値を示した場合であつても、研磨方法の如何によつては満足な結果を得難いことがあることを見出し、結局、鋼球等を用いたショットブロストや金剛砂等を用いたサンドブロストによつて表面処理をしたもののみが優れた電着性と剥離性を併有する様であつた。

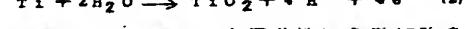
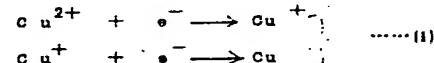
れて前記諸欠点を示すこともなく、また電着鋼の剥離も比較的簡単且つ実相に行なうことができる。ところが R_a 値が 30μ を超えるところから電着鋼と陰極板との密着性が非常に強固なものとなり、電着鋼を剥離する際に多大の労力が必要になるばかりでなく、剥離時に陰極板や周囲の絶縁物を破損することもあるから、不必要に補修回数が増えるという経済的不利益もあらわれてくる。一般に陰極表面の平滑性が減少するにつれて電着鋼は剥離にくくなるものであるが、本発明者等は、本発明陰極板における上記は前記理由によつて 30μ であると決定したが、特に好適な R_a 値は $10 \sim 20 \mu$ であつた。

次に表面処理の方法であるが、一般的な研磨法ではたとえ平均アラサ値 R_a が $8 \sim 30 \mu$ の範囲内となつてもアラサの分布が均一となるから、電解中で電着鋼が剥離することもあつて適当な方法とは言えない。しかるにショットブロスト処理やサンドブロスト処理ではアラサの分布が均一であり、特にサンドブロスト処理ではアラサの形状

特開L152-16323(2)

本発明ではこれらの研究結果から、中心の平均アラサ値 R_a が $8 \sim 30 \mu$ となる様に規制されたが、一層具体的な理由は下記の通りである。

即ち、 R_a 値が 8μ より小さくなつた陰極板では、電解途中で電着鋼が部分的に剥離し、チタン表面は次第に干渉色を呈する様になつた。かかる干渉色のあらわれた部分では電着鋼が粉状となり電着性は著しく劣化した。該干渉色を電子顕微鏡によつて調べたところ、干渉色皮膜は TiO_2 を主成分とするルチルとアナターゼからなつていた。即ち、表面が比較的平滑なチタン製陰極板では、電解中に電着鋼が部分的に剥離し、剥離した部分の電流分布が非常に弱くなるので、(1)式によつて鋼イオンが還元されると共に(2)式によつてチタンの酸化反応が起ることによるものであると考えられる。



R_a 値が 8μ を越えると電着性は急激に改良さ

れども均一となり、 R_a 値を $10 \sim 20 \mu$ にすると最表面層にペイルビー(Boillie)層が形成され、酸化皮膜の形成を防止するので一層顕著な効果が得られた。

以下実施例によつて本発明を説明するが、勿論下記実施例は本発明を制限するものではなく、チタン製陰極板はもとより、チタン合金製陰極板にも適用されるものである。

実施例 1

工業用純チタンを冷間圧延により 3 mm 厚の板とし真空焼純した(700°C , 1時間)。このチタン板の平均アラサ値 R_a は 1.5μ であつた。また同一チタンを冷間圧延により 3 mm 厚の板とし、鋼球によつてショットブロスト処理をした後硝酸液中に浸漬したところ R_a 値は約 1.2μ であつた。これらのチタン板を陰極として鋼電解製錬試験を行なつた。

電解条件

電解液	銅	469 / L
	遊離硫酸	1809 / L
	鉛	209 / ton(電着鋼)
	チオ尿素	59 / ton()

Best Available Copy

周 価 市板銅板
周 価 鋼チタン板
(周囲をゴム枠で絶縁)

板間距離 9.0 mm
電流密度 2 A / dm²
温度 60°C
電解時間 14日/回

その結果真空焼純板 ($R_a = 1.5 \mu$) の陰極では電解5日目に電着鋼が片面剥離し反対側でも局部的な剥離がみられた。剥離した部分には青色の酸化皮膜が生長し、粒状鋼が析出した。更に電解を続行したところ次第に粉状鋼が多く電着し、電流効率が80%に低下した。

一方熱間圧延板 ($R_a = 1.2 \mu$) の陰極では延べ電解時間が60日を超えて、電流効率は98%の正常値を示し、しかも電着鋼は比較的堅い効力で剥離できた。

実施例 2

実施例1の真空焼純板 (3 mm厚) を第1表に示す方法で処理して夫々所定の R_a 値とし、これを

× 実用上採用不能

この結果から明白である様に電着性、剥離性等の全ての条件を満足するのは #5, 7, 8, 9 であり、殊に良好な結果を示したのは #5, 8, 9 であつた。従つてショットブラスト処理あるいはサンドブラスト処理によつて $R_a = 8 \sim 30 \mu$ としたものが好都合であつた。

出願人 株式会社神戸製鋼所

同 同和鉱業株式会社

代理人 弁理士 植木久一

特開昭52-10823(3)

陰極として実施例1の電解条件に従つて鋼を電着した。

第1表

各種処理チタン陰極の鋼電着性、剥離性と表面アラサとの関係

表面処理法	R _a (μ)	電流効率 (%)	陰極に酸化皮膜が形成される迄の時間 (hrs)	電着鋼 剥離性
1. 酸洗い	2	84 ×	24 ×	○
2. 研磨	5	87 ×	48 ×	○
3. *	10	90 ×	112 ×	○
4. ショット ブラスト	8	96 △	700 以下△	○
5. *	20	99 ○	1000 以上○	○
6. *	35	99 ○	— ○	×
7. サンドブラスト	8	96 △	700 以下△	○
8. *	10	99 ○	1000 以上○	○
9. *	20	99 ○	— ○	○
10. *	35	99 ○	— ○	×

判定 ○ 良好

△ やや良好

6. 前記以外の発明者及び出願人

(1) 発明者

住 所 岡山市中区御幸町1070番20号
氏 名 ハサウエイミヤ
住 所 吹田市山田西1丁目31番c-1003号
氏 名 サトウヒロシ
住 所 高砂市米田町神爪357番27号
氏 名 ハリタケオ
住 所 東京都千代田区丸ノ内1丁目8番2号
氏 名 ハラタケヨウ
住 所 同和鉱業株式会社内
氏 名 スズキヨシル

(2) 出願人

住 所 東京都千代田区丸ノ内1丁目8番2号
名 称 同和鉱業株式会社
代表者 スズキヨシル

Best Available Copy